

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-055231

(43)Date of publication of application : 11.03.1991

(51)Int.Cl.

B29C 71/02  
B29C 41/12  
C08J 7/00  
C08J 7/00  
// B29K 79:00  
B29K105:02  
C08L 79:08

(21)Application number : 01-190535

(71)Applicant : DU PONT TORAY CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1989

(72)Inventor : KATO TATSUYA  
TANIGUCHI TOSHIHIKO

## (54) LOWSHRINKABLE POLYIMIDE FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To attempt to improve shrinking properties to heat by performing a continuous heat-treatment by hot air while a specified tension is applied in the longitudinal direction of a film and then performing a cooling treatment.

**CONSTITUTION:** While a tension of 1-10kg/m is applied in the longitudinal direction of a film, a heating treatment is continuously performed by hot air and then cooling treatment is performed. This polyimide is obtd. by performing polycondensation of an arom. tetracarboxylic dianhydride and an arom. diamine in an org. solvent in the presence of a catalyst and a dehydrating agent. By applying a tension of 1-10kg/m in the longitudinal direction to a polyimide film and treating continuously the film by hot air like this, a material with good film shape, being continuously treatable, exhibiting a low shrinkage factor and extremely useful for a flexible printed base is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-55231

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月11日

B 29 C 71/02  
41/12  
C 08 J 7/00

CFG  
301

8115-4F  
7729-4F  
8720-4F  
8720-4F

// B 29 K 79:00  
105:02  
C 08 L 79:08

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 低収縮性ポリイミドフィルム

⑯ 特 願 平1-190535

⑰ 出 願 平1(1989)7月25日

⑱ 発 明 者 加 藤 達 也 愛知県東海市新宝町31番6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内

⑲ 発 明 者 谷 口 淑 彦 愛知県東海市新宝町31番6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内

⑳ 出 願 人 東レ・デュボン株式会社 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 信一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

低収縮性ポリイミドフィルム

2. 特許請求の範囲

フィルムの長さ方向に1~10kg/mの張力をかけながら連続的に熱風で加熱処理を施した後、冷却処理を施してなる低収縮性ポリイミドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱に対する収縮性が改善された低収縮性ポリイミドフィルムに関する。

〔従来の技術〕

芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを重縮合して得られるポリイミドは極めて耐熱性に優れたポリマーとして知られている。

このポリイミドは溶媒に不溶であるが、その前駆体であるポリアミド酸は特定の有機溶媒に可溶であるため、このポリアミド酸有機溶媒溶液を流延し、乾燥・熱処理することによりイミ

ド化した耐熱性のフィルムが得られる。

このポリイミドフィルムは耐熱性、絶縁性及び機械特性に優れているため、フレキシブルプリント基板のベースフィルムとして従来から利用されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ポリイミドフィルムをベースフィルムとしてフレキシブルプリント基板を作るためには銅等の金属箔を積層するかあるいは真空蒸着、スパッタリング等により金属を付着させる必要があるが、この工程でかなりの熱がかかるため、熱に対する寸法安定性が要求される。

特に、最近ではフレキシブルプリント基板のファインパターン化により、熱による収縮が小さいポリイミドフィルムが望まれている。

このような要求に応える手段として、特開昭62-41024号公報にはポリイミドフィルムを実質的に無張力下で加熱処理した後、冷却する方法が提案されている。

無張力下で熱処理する方法は潜在収縮応力を

緩和し、その後の加熱に対して収縮が小さくなるため、有効な方法であるが、次のような欠点がある。

即ち、無張力下で熱処理するためにはフィルムを巻いたロールを加熱オーブン中に放置する方法（特開昭62-41024号公報実施例）あるいは巻出し、巻取り機を備えた連続型加熱炉中でフィルムを連続的に処理する方法があるが、いずれにしても張力をかけることができないのでフィルムが波を打つ状態になり、熱収縮率がばらつくという問題が生ずる。特に連続処理の場合にはフィルムが蛇行して完全な巻姿の製品ロールが得られないという不都合が生じる。

本発明は上記従来技術の欠点を解消し、低収縮性で、かつ製品の連続製造効率の良いポリイミドフィルムの提供を課題とするものである。

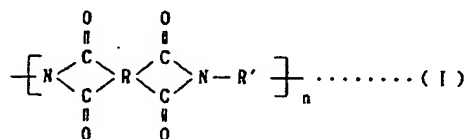
（課題を解決するための手段）

上記課題を解決するため、本発明は次の手段をとる。

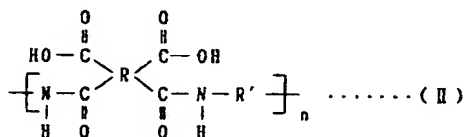
即ち本発明の低収縮性ポリイミドフィルムは、

フィルムの長さ方向に1～10kg/mの張力をかけながら連続的に熱風で加熱処理を施した後、冷却処理を施してなることを特徴とするものである。

本発明におけるポリイミドは次の（I）式の構造を主として有するものである。



この（I）式の構造は下記（II）式の前駆体が閉環したものである。



（ここでRは4価の芳香族基、R'は2価の芳香族基である。）

（I）式の構造を有するポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを、有機溶媒中で、触媒および脱水剤の存在下に縮重合することにより得られる。

本発明で用いられる芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、たとえばピロメリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサ

ヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1,8,9,10-テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物など、またはこれらの2種以上の混合物が挙げられるが、なかでもピロメリット酸二無水物の使用が好ましい。

また、芳香族ジアミンとしては、たとえばメ  
タフェニレンジアミン、パラフェニレンジア  
ミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、  
4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンチジ  
ン、4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、  
4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-  
ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミ  
ノジフェニルエーテル、2,6-ジアミノーピ  
リジン、ビス-(4-アミノフェニル)ジエ  
チルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)  
ジフェニルシラン、3,3'-ジクロロベンチジ  
ン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホ  
スフィンオキサイド、ビス-(4-アミノフェ  
ニル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス  
-(4-アミノフェニル)-N-フェニルア  
ミン、ビス-(4-アミノフェニル)-N-  
メチルアミン、1,5-ジアミノナフタレン、  
3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、  
3,4'-ジメチル-3',4'-ジアミノビフェニ  
ル、3,3'-ジメトキシベンチジン、2,4-ビス

(ベータアミノーエーテル)トルエン、ビ  
ス(パラベータアミノーエーテルフェ  
ニル)エーテル、パラビス-(2-メチル-  
4-アミノベンチル)ベンゼン、パラビス  
-(1,1'-ジメチル-5-アミノベンチル)ベ  
ンゼン、m-キシレンジアミン、p-キシリ  
レンジアミン、1,3-ジアミノアダマント  
ン、3,3'-ジアミノ-1,1'-ジアダマント  
ン、3,3'-  
ジアミノメチル-1,1'-ジアダマント  
ン、ビ  
ス(パラアミノシクロヘキシル)メタン、  
ヘキサメチレンジアミン、ペプタメチレンジ  
アミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレ  
ンジアミン、デカメチレンジアミン、3-メチ  
ルヘプタメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘ  
プタメチレンジアミン、2,11-ジアミノ  
ドデカ  
ン、1,2-ビス-(3-アミノプロボキシ)  
エタン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、  
3-メトキシヘキサメチレンジアミン、2,5  
-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2,5-  
ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチル

ノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシク  
ロヘキサン、1,12-ジアミノオクタデカン、  
2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、  
2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフル  
オロプロパン、N-(3-アミノフェニル)-  
4-アミノベンズアミド、4-アミノフェニル  
-3-アミノベンゾエートまたはこれらの2種  
以上の混合物が挙げられ、なかでも4,4'-ジ  
アミノジフェニルエーテルが好ましく使用される。

次に、本発明でポリイミドの縮重合に用いら  
れる有機溶媒としては、N, N-ジメチルホル  
ムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N,  
N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチル  
アセトアミド、N-ジメチルメトキシアセト  
アミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチル  
スルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、  
テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスル  
ホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメ  
チルスルホン、ホルムアミド、N-メチルホル  
ムアミド及びブチロラクトンである。これらの

有機溶媒は単独または溶媒の組合せで、或いは  
ベンゼン、ベンゾニトリル、ジオキサン、ブチ  
ロラクトン、キシレン、トルエン及びシクロヘ  
キサンの如き溶媒性の劣る溶媒との組合せにお  
いて用いることが出来る。

触媒としては、第三級アミン類の使用が望ま  
しく、これらアミン類の具体例としては、トリ  
メチルアミン、トリエチルアミン、トリエチ  
レンジアミン、ピリジン、イソキノリン、2-エ  
チルピリジン、2-メチルピリジン、トリエチ  
ルアミン、N-エチルモルフォリン、N-メチ  
ルモルフォリン、ジエチルシクロヘキシルアミ  
ン、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、4-  
ベンゾイルピリジン、2,4-アルチジン、2,6-  
アルチジン、2,4,6-コリジン、3,4-アルチジン、  
3,5-アルチジン、4-メチルピリジン、3-メ  
チルピリジン、4-イソプロピルピリジン、N  
-ジメチルベンジルアミン、4-ベンジルピリ  
ジン、及びN-ジメチルドデシルアミンなどが  
挙げられる。

さらに、脱水剤としては有機カルボン酸無水物、N、N'-ジアルキルカルボジイミド類、低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物及びチオニルハロゲン化物が挙げられる。

ここで、有機カルボン酸無水物としては無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、これらが互いに混合された無水物及び芳香族モノカルボン酸例えば安息香酸、ナフトエ酸等の無水物との混合物、及び炭酸及びギ酸並びに脂肪族ケテン類（ケテン、及びジメチルケテン）の無水物との混合物などが挙げられるが、なかでも無水酢酸およびケテン類の使用が好ましい。

安息香酸無水物のほか、他の使用し得る芳香族酸無水物には、o-、m-及びp-トルイル酸、m-及びp-エチル安息香酸、p-プロピル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、アニス酸、o-、m-及びp-ニトロ安息香酸、o-

-、m-及びp-ハロ安息香酸、種々のジブロモ及びジクロロ安息香酸、トリブロモ及びトリクロロ安息香酸、ジメチル安息香酸の異性体例えばヘメリチル酸、3,4-キシリル酸、イソキシリル酸及びメシチレン酸、ベラトルム酸、トリメトキシ安息香酸、アルファー及びベーターナフトエ酸、及びビフェニルカルボン酸などの酸の無水物、及び上記無水物相互の混合無水物及び脂肪酸モノカルボン酸例えば酢酸、プロピオン酸等の無水物との混合物無水物、及び炭酸及びギ酸各無水物との混合無水物が挙げられる。

N、N'-ジアルキルカルボジイミド類は



（式中Rは異なったアルキル基であり得るが、一般に同一である）

により表わされ、好ましくは、R基は1乃至8個の炭素原子の低級アルキル基である。

ハロゲンを含む脱水剤には、塩化アセチル、臭化アセチル、沃化アセチル及び弗化アセチル、塩化プロピオニル、臭化プロピオニル、沃化プ

ロピオニル及び弗化プロピオニル、塩化イソブチリル、臭化イソブチリル、塩化n-ブチリル、臭化n-ブチリル、塩化バレリル、塩化モノ-、塩化ジ-及び塩化トリ-クロロアセチル、臭化プロモアセチル、クロロ酢酸無水物、フェニルホスホン酸ジクロライド、塩化チオニル、臭化チオニル、弗化チオニル及びチオニルクロロフルオライド、およびトリフルオロ酢酸無水物が挙げられる。

得られるポリアミド酸溶液は流延またはフィルム状に押出され、乾燥、熱処理を行なうことにより、イミド化が進み前記(1)式構造を有するポリイミドフィルムが得られる。

本発明においてフィルム厚みが5~150 $\mu\text{m}$ 、好ましくは7~125 $\mu\text{m}$ になるように調整することが必要である。

得られたポリイミドフィルムを本発明においてはフィルムの長さ方向に1~10kg/mの張力をかけながら連続的に熱風で加熱処理を施した後、冷却処理を行なう。

長さ方向の張力が1kg/m未満であるとフィルムにしわが生じ、連続巻取り時に蛇行するので製品化が困難であり、また10kg/mを越えると本発明の低収縮性のフィルムが得られなくなる。そして好ましい張力の範囲は2kg/m~7kg/mである。

熱処理の加熱源は熱風であり、これをフィルム表面に吹きつけることにより、フィルムに低収縮性を付与する。また、熱風に加えてラジエーションヒーターを併用することも可能である。加熱処理温度は300~500℃が好ましく、更に好ましくは350~450℃である。また、処理時間は1秒から10分程度が好ましい。処理時間がこれよりも長くなると、フィルムの平面性が悪くなるなどの特性の低下を生じるため好ましくない。

〔実施例〕

実施例1

ピロメリット酸二無水物は4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを等モルずつN、N'-ジメチ

表 1

水 準	張 力 (kg/m)	雰囲気 温 度 (℃)	処 理 時 間 (sec)	熱 収 (%)	
				MD	TD
1	2.5	400.	15	0.01	0.02
2	2.5	400.	30	0.02	0.03
3	2.5	400.	45	0.03	0.01
4	2.5	450.	15	0.01	0.02
5	2.5	450.	30	0.03	0.03
6	2.5	450.	45	0.03	0.02
7	3.5	400.	15	0.06	0.02
8	3.5	400.	30	0.02	0.02
9	3.5	450.	45	0.02	0.02
10	3.5	450.	15	0.01	0.02
11	3.5	450.	30	0.03	0.01
12	3.5	400.	45	0.02	0.01
13	5.0	400.	15	0.02	0.02
14	5.0	400.	30	0.01	0.02
15	5.0	400.	45	0.06	0.02
16	5.0	450.	15	0.04	0.02
17	5.0	450.	30	0.02	0.01
18	5.0	450.	45	0.01	0.03

ルホルムアミド中に入れ攪拌しながら反応を進めることにより、ポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に無水酢酸、イソキノリンを加え攪拌した後、加熱支持体上に溶液を押出し、ポリイミドに転化させて自己支持性のフィルムとした後、支持体から剥離し、さらにアミドへの転化反応を完結すると共に溶媒を乾燥し、厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィルムとしてロール状に巻取った。

このポリイミドフィルムをトンネル型熱風炉に連続的に送り込み、室温に冷却しながら巻取った。熱処理中のフィルム張力は送りローラと巻取ローラの回転速度差で調節し、熱処理時間は各ローラの相対回転速度で調節した。

熱処理、冷却後のフィルムの収縮性は、試料を350℃で30分処理して、処理前の長さ比べ、長さ方向(MD)、幅方向(TD)の収縮率として算出した。測定方法はJPCA-BM01-1988に準じた。

得られた結果を表1に示す。

なお、比較として、張力を0 kg/m、0.5 kg/mの実験を行なったが、いずれも熱収縮率はすぐれていたが、フィルムが波を打って、連続的に巻取ることが困難であった。

〔発明の効果〕

本発明はポリイミドフィルムを長さ方向に1～10kg/mの張力をかけ、連続的に熱風で処理するものであり、無張力下で熱処理するものに比べフィルム形状が良く、連続処理が可能であり、かつ得られたフィルムの350℃、30分処理後の熱収縮率は0.1%以下を示し、フレキシブルプリント基板等に極めて有用な材料となる。

代理人 弁理士 小 川 信 一  
弁理士 野 口 賢 照  
弁理士 斎 下 和 彦